

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176864
(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl. H01L 21/308
C09K 13/06
G02F 1/1343
// G09F 9/30

(21)Application number : 11-361777 (71)Applicant : TOSHIBA ELECTRONIC
ENGINEERING CORP
TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 20.12.1999 (72)Inventor : HIRUTA IKUO

(54) COMPOSITION OF ETCHING LIQUID FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce residues generated in the etching of a transparent conductive film, using an aqueous solution of oxalic acid and to stabilize the etching rate.

SOLUTION: The composition of the etching liquid is constituted of dodecylbenzenesulfonic acid, oxalic acid, and water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.10.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-176864
(P2001-176864A)

(43)公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト- (参考)
H 01 L 21/308		H 01 L 21/308	Z 2 H 0 9 2
C 09 K 13/06	1 0 1	C 09 K 13/06	1 0 1 5 C 0 9 4
G 02 F 1/1343		G 02 F 1/1343	5 F 0 4 3
// G 09 F 9/30	3 3 0	G 09 F 9/30	3 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-361777

(22)出願日 平成11年12月20日 (1999.12.20)

(71)出願人 000221339
東芝電子エンジニアリング株式会社
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 堀田 郁夫
神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内
(74)代理人 100077849
弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電膜のエッティング液組成物

(57)【要約】

【課題】 シュウ酸水溶液で透明導電膜をエッティングする際に生じる残渣を低減すると共に、エッティング速度を安定化する。

【解決手段】 ドデシルベンゼンスルホン酸とシュウ酸と水を配合してエッティング液組成物を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオキシエチレンリン酸エステルとシウ酸と水を配合してなることを特徴とする酸化インジウム錫膜用のエッティング液組成物。

【請求項2】 前記ポリオキシエチレンリン酸エステルの配合量が前記エッティング液組成物全体の500 ppm以上、1000 ppm以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の酸化インジウム錫膜用のエッティング液組成物。

【請求項3】 前記シウ酸の配合量が前記エッティング液組成物中のシウ酸および水の0.5重量%以上、5.0重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項2記載の酸化インジウム錫膜用のエッティング液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、表示装置等に使用される酸化インジウム錫膜（以下ITO膜と称する）よりなる透明導電膜用のエッティング液に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明導電膜は、液晶表示装置やエレクトロルミネッセンス表示装置などに広く用いられている。これらの装置において、画素の表示電極等に透明導電膜が用いられる。そして、透明導電膜としてITO膜が広く使用されている。

【0003】 ITO膜は例えばスパッタリング法等の成膜プロセスを用いて、例えばガラス等の基板上に形成される。さらに、レジスト等をマスクとしてITO膜をエッティングすることで、電極パターンが形成される。このエッティング工程には湿式と乾式があるが、湿式法においてはエッティング液を用いてエッティングが行われる。

【0004】 ITO膜のエッティング液としては従来、塩化第二鉄水溶液、よう素酸水溶液、塩酸・硝酸混合液（王水）、シウ酸水溶液、ドデシルベンゼンスルホン酸とシウ酸と水の配合溶液などが使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これら従来のエッティング液はその性質上それぞれに欠点を有する。

【0006】 (a) 塩化第二鉄水溶液はエッティング速度が大きく安価であるが、サイドエッチ量が大きい。このため、サイドエッチ量を見積もって、エッティングマスクのサイズを調整しなければならない。また、水溶液中に金属が含まれており、この金属が残留すると液晶表示装置の薄膜トランジスタ等半導体素子の動作特性、あるいはITO膜の導電性に影響を与え、例えば表示ムラが生じる場合がある。水溶液中の金属としては塩化第二鉄の成分であるFeの他にNa、K等の不純物がある。

【0007】 (b) よう素酸水溶液は、サイドエッチ量が小さい点において優れている。しかし、よう素が遊離しやすいため、液の経時的安定性に欠けるという問題がある。即ち、時間と共に、エッティング速度が変化す

る。さらに、高価でもあるため、工業的な量産には適用しにくい。

【0008】 (c) 王水はエッティング速度が大きく、しかも安価である。しかし、液の経時的な安定性に乏しい。

【0009】 (d) シウ酸水溶液は、液の経時的な安定性が良好であり、しかも安価である。しかしながら、エッティングした際にITO膜の一部がエッティングされずに残るエッティング残渣が生じやすいという問題がある。

【0010】 (e) ドデシルベンゼンスルホン酸とシウ酸と水の配合溶液は、シウ酸水溶液のエッティング残渣の問題を解消するために、シウ酸水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸を配合している。これは例えば、特許公開公報（特開平7-141932）において開示されている。

【0011】 しかしながら、実験の結果、エッティング残渣は低減するものの完全には解消しきれていないことが判った。表示装置の高精細化に伴い、ITO膜の精密なエッティングへの要求が厳しくなっている。従って、エッティング残渣の問題はますます大きな問題となっている。

【0012】 上記の状況に鑑み、本発明は以下の課題を解決することを目的とする。

【0013】 (1) ITO膜をエッティングしたときのエッティング残渣が少ないエッティング液を提供することを目的とする。

【0014】 (2) 経時変化の少ないエッティング液を提供することを目的とする。

【0015】 (3) サイドエッチ量の小さいエッティング液を提供することを目的とする。

【0016】 (4) 安価なエッティング液を提供することを目的とする。

【0017】 (5) エッティング速度が十分大きいエッティング液を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明ではポリオキシエチレンリン酸エステルとシウ酸と水を配合してなることを特徴とする酸化インジウム錫膜用のエッティング液組成物を構成する。

【0019】 本発明に係るエッティング液組成物を使用してエッティングを行うことにより、ITO膜においてエッティング残渣が生じにくくなる。即ち、シウ酸水溶液に界面活性剤であるポリオキシエチレンリン酸エステルを添加することにより、シウ酸水溶液の低経時変化、低サイドエッチ、安価さ等を損なうことなく、エッティング残渣を低減することができる。そして、後述のように、ドデシルベンゼンスルホン酸とシウ酸と水の配合溶液と比較しても、エッティング残渣低減において非常に優れた特性を示す。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。本発明に係るエッティング液組成物の好ましい調製方法について説明する。

【0021】ポリオキシエチレンリン酸エステルはノニオン系の界面活性剤の一種である。ITOエッティング時の残渣低減には、界面活性剤によるITO膜の濡れ性を向上する効果が寄与しているものと考えられる。従って、エッティング液に界面活性剤、特にノニオン系の界面活性剤を添加することで、ITO膜エッティング時の残渣低減を図ることができる。そして、精密な実験の結果、ポリオキシエチレンリン酸エステルが非常に優れた残渣低減効果を有すると共に、エッティング速度の安定性に優れていることを見いだしたものである。

【0022】ポリオキシエチレンリン酸エステルの配合量は、配合液全体の500～10000ppmの範囲であれば差し支えない。配合量が500ppmを大きく下回るとエッティング残渣の低減効果が十分には発揮されない。一方、配合量が10000ppmを大きく上回ると発泡が生じ、エッティングマスクに対応したエッティングがなされなくなる。

【0023】シュウ酸の配合量は、水に対する溶解度以内の配合量であれば、エッティングを行うことができる。但し、エッティング液の安定性等を考慮すると、シュウ酸の配合量がエッティング液組成物中のシュウ酸および水（ポリオキシエチレンリン酸エステルを除いたエッティング液組成物）に対して0.5～5.0重量%の範囲が好ましい。この範囲ではシュウ酸の配合量に対するエッティング速度の依存性は小さい。シュウ酸の配合量が0.5重量%を大きく下回るとエッティング速度が低下し実用性に欠ける。また、エッティング液の使用に伴うエッティング液組成中のシュウ酸の濃度低下を考慮すると、使用開始前にはシュウ酸の配合量がエッティング液組成物中のシュウ酸および水（ポリオキシエチレンリン酸エステルを除いたエッティング液組成物）に対して3.4～5.0重量%の範囲であることが好ましい。

【0024】本発明に係るエッティング液組成物は例えば図1に示す工程において用いられる。

【0025】(1) まず、ITO基板10（基板11上にITO膜12を形成させたもの：以下単に、ITO基板という）を用意する（図1（1））。基板としてはソーダガラスや硼珪酸ガラス等のガラス基板の他、プラスチック基板、プラスチックフィルムでも差し支えない。この基板11上にスパッタリング等の成膜プロセスを用いて、ITO膜12が形成される。

【0026】(2) このITO基板10上に、レジスト等のマスク剤をコーティングしてフォトリソグラフィー

等によるパターニングを行うことで、マスク13が形成される（図1（2））。

【0027】(3) マスク13が形成されたITO基板10を本発明のエッティング液組成物中に浸漬し、ITO膜12のエッティングを行う（図1（3））。

【0028】(4) エッティングされたITO基板10をエッティング液から引き上げ、マスク13を剥離液等で除去し水洗後乾燥する（図1（4））。

【0029】以上の工程においてエッティング液組成物は適宜室温あるいは加熱して用いられる。ITO基板がエッティング液組成物に浸漬される時間はITO膜12の厚さやエッティングレートを考慮して例えば1～20分間程度に調整される。以下に、本発明の実施例を比較例とともに掲げる。

【0030】

【実施例】（実施例1）1.0wt%のシュウ酸と9.0wt%の水とからなる溶液に対し、500ppmの濃度になる量のポリオキシエチレンリン酸エステルを添加してエッティング液を調製した。このエッティング液中にレジストパターニングしたITO基板（ITO膜厚100nm）を45°Cで2分15秒間浸漬してエッティングを行った。この基板のレジストを除去した後、基板を20秒間水洗し、乾燥した。このエッティング後の基板表面を電子顕微鏡で、断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ITO膜は残渣なく良好にエッティングされていることが認められた。

【0031】（実施例2）2.0wt%のシュウ酸と9.8wt%の水とからなる溶液に対し、500ppmの濃度になる量のポリオキシエチレンリン酸エステルを添加してエッティング液を調製した。このエッティング液中にレジストパターニングしたITO基板（ITO膜厚100nm）を45°Cで2分15秒間浸漬してエッティングを行った。この基板のレジストを除去した後、基板を20秒間水洗し、乾燥した。このエッティング後の基板表面を電子顕微鏡で、断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ITO膜は残渣なく良好にエッティングされていることが認められた。

【0032】（実施例3～8）実施例1、2と同様にしてシュウ酸、水、ポリオキシエチレンリン酸エステルの混合比を変えて、ITO膜のエッティングを行い、エッティングされたITO膜を評価した。ここで、これらの配合比以外は全て同一の条件でエッティングおよび評価を行った。

【0033】実施例1～8を表にまとめると以下の表1のようになる。

【表1】

実施例	シュウ酸の濃度 (w t %)	ポリオキシエチレン リン酸エステルの配合量 (p p m)	ITO膜 エッティング結果
実施例 1	1. 0	500	良好 (残渣無)
実施例 2	2. 0	500	良好 (残渣無)
実施例 3	3. 4	500	良好 (残渣無)
実施例 4	3. 4	10000	良好 (残渣無)
実施例 5	4. 3	500	良好 (残渣無)
実施例 6	4. 3	10000	良好 (残渣無)
実施例 7	5. 0	500	良好 (残渣無)
実施例 8	5. 0	10000	良好 (残渣無)

以上のようにポリオキシエチレンリン酸エステルの配合量が500~10000 p p m、シュウ酸が1. 0~5. 0 p p mの範囲で良好にITO膜をエッティングすることができた。

【0034】(実施例9) 3. 4 w t %のシュウ酸と6. 6 w t %の水とからなる溶液に対し、10000 p p mの濃度になる量のポリオキシエチレンリン酸エステ

ルを添加してエッティング液を調製した(実施例4と同様のエッティング液)。このエッティング液を用いてITO基板(ITO膜厚100 nm)を順次エッティングして、エッティング液の経時変化を評価した。

【0035】評価結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

段階	累計処理数 (枚)	シュウ酸濃度 (w t %)	エッティング時間 (min.)	残渣発生率 (%)
1	100	3. 4	2. 20	0. 0
2	300	3. 0	2. 23	0. 0
3	600	2. 6	2. 21	0. 0
4	900	2. 2	2. 20	0. 0
5	1200	1. 8	2. 19	0. 0
6	1500	1. 4	2. 25	0. 0
7	1800	0. 8	2. 25	0. 0
8	2000	0. 5	2. 20	0. 0
			平均偏差 (σ)	
			0. 022	

表2では、同一のエッティング液の経時的变化を8つの段階に区分して表している。即ち、段階1から段階8に至るまで順次時間が経過している。累計処理数はこのエッティング液でエッティング処理を行ったITO基板の枚数を表す。即ち、一つ前の段階の累計処理数との差がそれぞれのシュウ酸濃度における処理数となる。例えば、段階2のときには300-100=200枚の処理がなされている。

【0037】シュウ酸濃度は、各段階における処理前のシュウ酸と水の混合体に対するシュウ酸の濃度を重量% (w t %) で表している。累計処理数の増加と共にシ

ュウ酸が消費され、シュウ酸濃度が低下していることが判る。エッティング時間は膜厚100 nmのITO膜がエッティングされ下地のガラス基板が露出するまでに要する時間を分単位で表している。シュウ酸濃度が3. 4%から0. 5%まで低下してもITO基板のエッティング時間には変化が無いことが判る。そして、エッティング時間のバラツキ(標準偏差 σ)も0. 022分と非常に小さく、エッティングが安定に行われることが判る。

【0038】残渣発生率はITO基板の測定ポイント数に対する残渣の発生した箇所の数の比を百分率で表している。測定ポイントは各ITO基板毎に数十箇所設け

た。そして、残渣の有無は、幅5μmのストライプパターンでパターンに幅が0.3μm以上の膨れがあるか否かによって判定した。シュウ酸濃度が3.4wt%から0.5wt%までの範囲でエッティング残渣は認められなかった。

【0039】さらに、累計処理数の増加に伴い、エッティング生成物等の不純物がエッティング液に混入くるにもかかわらず、エッティング時間、残渣発生率には影響がなかった。

【0040】(比較例) 3.4wt%のシュウ酸と6.6wt%の水とからなる溶液に対し、10000pμmの濃度になる量のドデシルベンゼンスルホン酸を添

加してエッティング液を調製した。このエッティング液はシュウ酸水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸を添加してエッティング特性を改善したものであり、実験的にもシュウ酸水溶液にエッティング液として用いる場合に対してエッティング残渣が低減することが公開公報(特開平7-141932)に示されている。

【0041】このエッティング液を用いて実施例9と同様にITO基板(ITO膜厚100nm)を順次エッティングして、エッティング液の経時変化を評価した。この評価結果を表3に示す。

【0042】

【表3】

段階	累計処理数 (枚)	シュウ酸濃度 (wt%)	エッティング時間 (min.)	残渣発生率 (%)
1	100	3.4	2.24	0.0
2	300	3.0	2.20	0.0
3	600	2.6	2.18	0.0
4	900	2.2	2.19	0.0
5	1200	1.8	2.24	0.3
6	1500	1.4	2.31	0.3
7	1800	0.8	2.26	0.4
8	2000	0.5	2.27	0.5
			平均偏差(σ)	
			0.042	

表3は表2と同一の形式で表されているので、詳しい説明は省略する。

【0043】表3において各段階におけるシュウ酸濃度は実施例9の場合と同一である。これはITOのエッティングはシュウ酸が存在することによって行われ、本発明でのポリオキシエチレンリン酸エステルや本比較例のドデシルベンゼンスルホン酸のような界面活性剤自体にはエッティング作用がないことに起因する。

【0044】表3では累計処理枚数の増大してもエッティング時間にはそれほど変化がない。しかし、そのバラツキ(標準偏差σ)が実施例9よりも大きく、エッティングの安定性に欠けることが判る。また、シュウ酸濃度が1.8wt%以下では残渣の発生が見られ、シュウ酸濃度の低下と共に残渣が増加していることが判る。

【0045】以上のように本発明になるエッティング液組成物は優れたエッティング特性を有することが示された。即ち、シュウ酸水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸エステルを添加することで、エッティング残渣の低減、経時特性の安定化を図ることができた。しかも、シュウ酸水溶液の低サイドエッチ、安価、適切なエッティング速度等の利点は失われていない。エッティング時間が安定であ

り、残渣の発生も無いのは、ドデシルベンゼンスルホン酸エステルの界面活性効果によるものと考えられる。界面活性効果により、ITO基板とエッティング液のなじみが良くなり、ITO基板上で均一にエッティングが行われる。

【0046】この界面活性効果は多少の不純物が混入しても変化することはない。即ち、本発明のエッティング液組成物に不純物が含まれた場合であっても、本発明の技術的範囲に含まれる。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明になるエッティング液組成物は優れたエッティング特性を有することが示された。即ち、シュウ酸水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸エステルを添加することで、エッティング残渣の低減、経時特性の安定化を図ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る実施形態を示す図である。

【符号の説明】

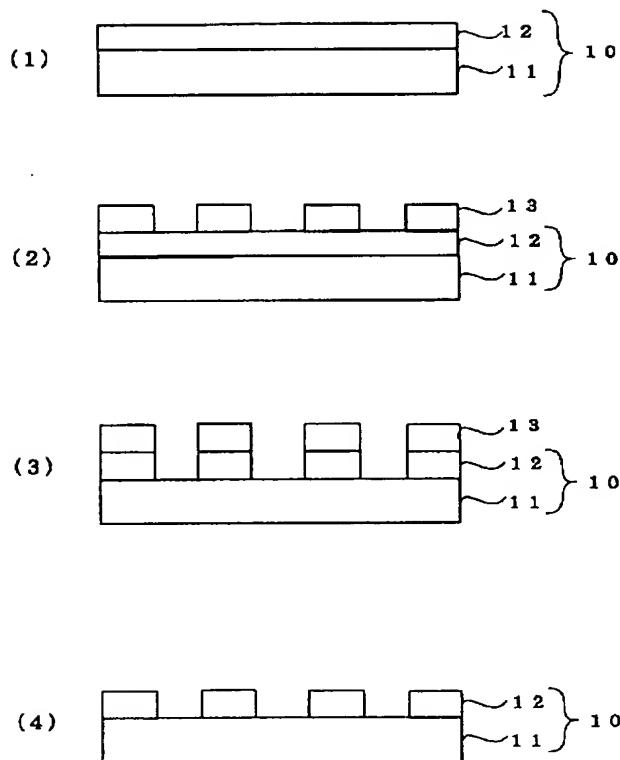
10 ITO基板

11 基板

12 ITO

13 マスク

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H092 GA05 GA13 KB14 MA14 MA15
 MA18 NA15 NA16 NA25 NA27
 NA29
 5C094 AA42 AA43 AA46 AA55 DA13
 EA05 EB02 FB02 FB04 FB12
 FB20 GB10 JA01
 5F043 AA26 AA40 BB18 DD10 GG10